

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—91923

⑤Int. Cl.³
C 21 C 7/04識別記号 庁内整理番号
7371—4K⑬公開 昭和55年(1980)7月11日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭鋼の介在物含有量低減及びその組織微細化の
ための方法及びその装置

⑮特 願 昭54—127438

⑯出 願 昭54(1979)10月4日

優先権主張 ⑰1978年10月4日⑱ハンガリー
(HU)⑲VA—1535⑳発明者 イストヴァーン・タマーシュ
ハンガリー国ブダペストXIIアデ
イ・エンドレ・ウツツア29ツエ
ー㉑発明者 ラジヨス・タマーシュ
ハンガリー国ブダペストXIIヴル
シユマルテイ・ウツツア159㉒発明者 ジュラ・キツシュ
ハンガリー国ブダペストXIIIエ
イピユレト・ニール・ウツツア
イ・ラコーテレブ(番地なし)㉓発明者 ヨーゼフ・キツシュ
ハンガリー国エイルドVIIダガー
リイ・ウツツア2㉔出 願 人 ヴアシバリ・クタート・インテ
イゼット
ハンガリー国ブダペストXIIフエ
ヘイルヴァーリ・ウツツア130㉕代 理 人 弁理士 青木朗 外2名
最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

鋼の介在物含有量低減及びその組織微細化の
ための方法及びその装置

2. 特許請求の範囲

1. 鋼の介在物含有量を低減させ、その組織を
微細化するための方法において鋼の介在物が、少
くとも1気圧の圧力下、カルシウムおよび/または
はマグネシウムを含む介在物除去合金の手段によ
って除かれ、次に真空がつくられ、そこで、カル
シウムおよび/またははマグネシウム含有物が鋼か
ら蒸発させられることを特徴とする鋼の介在物含
有量を低減させ、その組織を微細化するための方
法。2. 介在物除去が2ないし6気圧の圧力下で行
なわれることを特徴とする特許請求の範囲第1項
記載の方法。3. 介在物除去合金が金属浴の中に、吹込みラ
ンスを通して不活性ガスによって噴射されること
を特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第2項

のいずれか記載の方法。

4. 不活性ガスとしてアルゴンが適用されること
を特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。5. 10^{-3} ないし10トルの真空が適用されるこ
とを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4
項のいずれかに記載の方法。6. 吹込みランスが備えられている噴射装置並び
に溶融金属を収容している容器を保持するための
室からなっており、前記室が真空装置に連絡され、
前記噴射装置は圧力装置を備え、その上、前記ラ
ンスが前記室と密閉されていることを特徴とする
鋼の介在物含有量を低減させその組織を微細化す
る装置。7. 前記室がカバーを備えていることを特徴と
する特許請求の範囲第6項記載の装置。8. 前記噴射装置が前記室のカバー上に載せら
れていることを特徴とする特許請求の範囲第7項
記載の装置。9. 前記ランスが前記室のカバー中に固定され
ているパッキン箱を通して延びていることを特徴

とする特許請求の範囲第6項ないし第8項のいずれかに記載の装置。

10 前記室が安全弁を備えていることを特徴とする特許請求の範囲第6項ないし第9項のいずれかに記載の装置。

11 前記圧力装置が不活性ガスの入ったボンベからなることを特徴とする特許請求の範囲第6項ないし第10項のいずれかに記載の装置。

12 管理デスクを備えていることを特徴とする特許請求の範囲第6項ないし第11項のいずれかに記載の装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、鋼の介在物含量の低減および鋼の組織微細化のための方法および装置に関する。

鋼における介在物を生じさせる不純物は、次の成分をもつものである。：即ち、酸化物、硫化物、燐化物、珪酸塩、アルミン酸塩、窒化物、砒化合物類など、または、多分それらの錯化合物であろう上記化合物の複合体。

介在物それ自体は外因的または内因的であり得

(3)

ぬに、可能でない。更に、多環変態の時に平均的箇所（気泡、粒界、転位）上に、強く偏析する4次介在物を除去することは、低下した溶解度のために不可能である。

鋼中の大部分の介在物は、最も有害である酸化物介在物である。したがって、それらの除去または低減は極めて重要である。その故に我々は何よりも先ず第一にこれらの介在物を扱い、しかしながら同時にその方法は他の介在物の除去に対しても同様に適用されうることを強調する必要がある。

室温における鋼中の酸化物介在物の量は、脱酸によって影響されうる酸素の活量水準に依存する。

脱酸は極めて複雑であり、こみ入った冶金学的方法であり、多くの要因（脱酸元素の脱酸能力、量の組成、融点、溶解度の限度および速度など、さらには、浴の温度および酸化度、その他の添加物の量、重要な役割を果たす脱酸生成物の物理的・化学的特性、成長並びに除去）によって影響を受ける。これら要因の中で、脱酸剤の脱酸能力が、脱酸効果の観点から極めて重要である。

(5)

る。内因性介在物の成長が、ある介在物除去合金の供給または溶解度の変化によって開始されることは周知である。

介在物除去の温度において、介在物除去合金の作用の下、1次介在物は比較的容易に鋼浴から除去されることができる。適当な介在物除去合金並びに方法を適用した場合は、除去は殆ど完全であろう。

鋼のそれよりも小さい比重および低い融点をもつ不溶性介在物を生成するすべての合金がその目的に対して適当である。適用される方法は、金属浴中にある介在物の浮上を促進する必要がある。

介在物除去に次ぐ鋼湯の過程において、金属溶解は停止し、平衡定数の変化によって、2次介在物が出現する。これら2次介在物の除去は1次介在物のそれよりも更に複雑であり、それらの全部の除去は実際上、不可能である。

液相線および固相線の間（即ち、液相+固相2-相域の中）においては、結晶粒界に付着している3次介在物の除去は、介在物の偏析のた

(4)

脱酸は冶金学的方法としては幾分複雑ではあるが脱酸は現在でも、脱酸剤を鋼浴の面上に単純に投入することによって行なわれている。最近、脱酸剤を金属浴中に導くために、吹込ランスおよび不活性ガス流が適用されているに過ぎない。

特殊な場合に、脱酸材料の溶解および空気中の酸素を避けるために脱酸が真空中で行なわれる。

ハンガリー特許第172104号は介在物除去合金の作用の下で偏析する1次内因性介在物の除去を扱っている。介在物除去合金の組成も、浴からの介在物除去の種々の方法も公称されている。

鋼から介在物を除去するため最も適当なこの介在物除去合金は、2~20%のチタニウム、ジルコニウム、ニオブウム、ハフニウム、セリウム、ほう素および残余鉄の外に、40~50%シリコン、15~30%アルミニウム、10~25%のカルシウム、1.5~15%のマンガンを含む。

上記の解決法はしかし一次の介在物の除去にだけ通しているもので二次介在物の量を減らすことや、鋼組織を微細化するためにそれぞれ適用され

(6)

ない。

本発明の目的は、鋼の2次介在物含量の低減および鋼組織微細化の方法である。

本発明によれば、介在物は、周囲の圧力と同じか、またはそれより高い圧力の下で、カルシウムおよび／またはマグネシウムを含む介在物除去合金によって鋼から除去される。そのあと、真空を生じさせて、カルシウムおよび／またはマグネシウムは鋼浴から蒸発せしめられる。

高圧、好ましくは2〜6気圧の下で介在物を除去することが有利である。沸騰放出の間、使用される真空度は一般に 10^{-3} ないし10トルである。

本発明による装置は、密閉室および、鋼浴噴射装置をもつタンディッシュおよびランスから成る。室は真空装置を備えている。圧力源は噴射手段に付属させるのが好ましい。

本発明の本質は、カルシウムの——そして特にマグネシウムの——脱酸能力が大いに圧力に依存しているということを実証することであり鋼の組織微細化同様に鋼の介在物含有量を低減するため

(7)

のマグネシウムおよびカルシウムを、実際含有したのであるが、介在物は殆ど何らの酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムも含まなかった。大部分の介在物は結晶粒界上ではなくて結晶粒の内側に発見されるものであったこともまた驚くべきことであった。介在物は小さく、鋼の組織は驚くほどに微細であった。

さらに行った試験は、最良の結果は、マグネシウムおよびカルシウムを含有する合金を用い加圧下に脱酸を行うことによって成し遂げられ、その後鋼を真空中で処理すべきであるという結論に導いた。

添付図面を用いて行なわれる次の詳細な説明によって本発明の詳細が更に明らかになろう。

本発明を理解するために、カルシウムおよびマグネシウム脱酸作用に及ぼす圧力変化の影響が第1図に示される。

第1図の図表において、熱力学的標準自由エネルギー変化の量が温度に対してプロットされている。熱力学的標準自由エネルギー変化は次の方

(9)

に我々が発明した方法と装置にての本質が用いられる。

上述のハンガリー特許に示された合金を用いて脱酸実験に着手することによって我々は上述の結論に到達した。これらの実験の過程で、脱酸は次によって遂行された：

- a) 鋼浴に脱酸材料を投入する；
- b) 不活性ガスを用いランスを通して脱酸剤を吹込み、そして
- c) 真空を用いる。

最良の結果はランスおよび不活性ガスを用いて達げられることが実験で証明された。技術水準の面で最良の結果は真空中の脱酸から期待されるはずであったので、このことは驚くべきことであった。

後に、ランス並びに不活性ガスを適用し、この段階に次いで真空を生じさせて脱酸を行った。この方法において驚くべき良好な結果が得られた。その水素含量同様に、酸素および硫黄の含量はこれまでよりも少なかった。脱酸剤は、かなりの量

(8)

式から計算される：

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K_D$$

第1図は、カルシウムおよびマグネシウムの脱酸能力が圧力の上昇によって増強されうることを明瞭に示す。しかしながら、圧力の低下または真空の発生は脱酸能力低下につながる。

若し脱酸が1600℃、圧力が1気圧において起こるとすれば、点1はカルシウムの脱酸能力、点2はマグネシウムのそれを示す。脱酸を1気圧よりも高い圧力下で行なうならば、カルシウムの脱酸力は、1.6気圧において、点1'に相当する値に増大し、マグネシウムのそれは3.9気圧において、点2'に相当する値に達する。これはまた ΔG° によって数値が負で示される。

第1図はまた、1600℃において、カルシウムを適用して1.6気圧以上に、マグネシウムを適用して3.9気圧以上に圧力を上げるとは、何ら効果がないので意味がないことを示している。

しかしながら、もし脱酸温度が上げられれば、

圧力もまたそれに従って上げられるべきである。1600℃における圧力の上昇は、マグネシウムを適用する場合の方が（3倍高い圧力は3倍大きい ΔG^* の値の変更を生ずる）、カルシウムの場合よりも有効であることは明白である。

脱酸が真空において、例えば約0.001 気圧の下で行なわれれば、カルシウムの脱酸能力は、点1'、マグネシウムのそれは点2'に相当する値に低下する。この現象もまた数字がより正になる ΔG^* に示される。真空はカルシウムおよびマグネシウムの両者について同じようにして ΔG^* の値に影響を与える。

本発明の本質は、カルシウムおよび／またはマグネシウムを含有する合金を用い、加圧下において鋼が脱酸されるということである。脱酸工程完了の後、カルシウムおよび／またはマグネシウムは真空処理によって殆ど完全に鋼から蒸発せしめられる。

カルシウムおよびマグネシウムの脱酸特性は圧力が上げられれば良くなり、真空では悪くなる。

(11)

値は、第1図に従ってのみ選せられる。点1'、対応する点2'によって示される低い値は、本発明による方法を用いることによってのみ選せられる。

しかしながら、これは当該方法の利点の1つにしか過ぎない。他の利点は第2図に示される。

点1'、点2'はそれぞれ脱酸並びに、カルシウムおよび／またはマグネシウム蒸発後の残留するカルシウムおよび／またはマグネシウムと平衡にある酸素値を表わし、この値は、脱酸の過程において選せられる点1'、点2'でそれぞれ示された酸素値より若しくは高い。

平衡定数の数値は溶融の間に変化するが、2次介在物は、鋼中に残留する脱酸元素の中の1つに関しては、平衡定数の数値変更にもとづいて、酸素値が脱酸の過程において示される液体の値に達するまで偏析をおこさない。この点は容易に第2図上にその位置を見出すことができる。若し、温度の関数において脱酸元素の脱酸の特性を示す曲線が、最低酸素値を表わす直線と交叉されれば、その中断点が、上述の現象が起る温度を示す。こ

(12)

このことは、鋼は圧力下の脱酸温度においては、より多くのカルシウムおよびマグネシウムを溶解することが可能であるが、カルシウムおよびマグネシウムは、圧力の変化によってそれらの沸点が変化するため真空において蒸発せしめられるという結果を招く。圧力を増加させることによってそれらの沸点は上げられるが、しかし真空においては、第2図において假点（同時にこの点は与えられた圧力値での沸点でもある。）の位置により示されるように沸点が下がる。

最も重要な脱酸元素の中でカルシウム（1487℃）およびマグネシウム（1102℃）だけが、鋼の脱酸温度（1600℃）よりも低い沸点をもつたため、上述の方法の出現に対して、カルシウムおよび／またはマグネシウムを含有合金が必要である。

当該方法によって処理された鋼の介在物含有量は、従前周知の介在物除去法の何れによって処理された鋼のそれより低い。先行の方法の何れも圧力を適用する手段を含んでいるものではなく、このようにして、点1、対応点2の値に相当する酸素

(13)

れらの中断点は3^xおよび4^xである。点3^xはシリコン、アルミニウムおよびマグネシウムを含有する脱酸合金に相当し、点4^xは、シリコン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムおよび稀土類金属（例えば、セリウム＝48～56％、ネオジム＝15～20％、プラセオジム＝4～7％、ランタン＝20～25％、その他の稀土類金属および不純物＜1％）を含有する合金を表わす。これは鋼の過冷却および固体の2次、3次および4次介在物の偏析を可能にする。これらの介在物の組成は、1次介在物のそれと著しく異なる。それらは、極めて少量のカルシウムおよび／またはマグネシウムを含有し、またはカルシウムおよび／またはマグネシウム含有量を全然もたない。これらの偏析は大なり小なり存在し、結晶核の役割を果し、それは極めて微細な鋼組織になる。カルシウムおよび／またはマグネシウムの蒸発が起らないことを意味する脱酸後の真空処理を適用しないならば、カルシウム - および／またはマグネシウム分が多く、また、1次介在物のそれと殆ど同じ組成

(14)

をもつ液体2次介在物は、平衡定数の変化に基いて、冷却の過程において直ちに偏析を開始することになる。その結果として、過冷却および結晶核の欠如のため、鋼の組織は微細化しない。介在物は、結晶粒界に沿って偏析し、最も望ましくない方法で鋼の機械的特性に影響を及ぼすことになる。

本発明を次の実施例によって説明する。

実施例 1

炭素 0.1 ~ 0.2 %, マンガン 0.4 ~ 0.6 %, シリコン 0.05 ~ 0.1 %, アルミニウム 0.04 ~ 0.1 %, 磷最高 0.15 %, および硫黄 0.15 % 以下 から成る溶融金属から、深絞りできる軟鋼がつくられた。

介在物の除去(脱酸、脱硫、脱水素)は、1600℃、4気圧において行なわれた。介在物除去合金は、シリコン 45 %, アルミニウム 25 %, マグネシウム 4 % および鉄を含有した。当該介在物除去合金は、アルゴンを用い、吹込ランスを通して鋼浴に添加された。介在物除去後、 10^{-3} ト

07

介在物除去後、 10^{-3} トルの真空にした。その処理を行った後で、鋼は、酸素 50 ppm、硫黄 0.09 % を含有した。平均結晶粒径は 0.018 mm であった。衝撃エネルギーの値は、20℃において 16 mkg/mm²、-40℃において 6 mkg/mm² の値になった。

実施例 3

実施例 2 に示したように、1640℃、4気圧において合金から介在物が除去された。介在物除去合金の組成は次の通りであった： シリコン 40 %, アルミニウム 20 %, カルシウム 15 %, マグネシウム 1.5 %, 残部は鉄。吹込みはランスの装置により、アルゴンを用いて行なわれた。介在物除去後の真空の値は 10^{-1} トルであった。この方法の手段によって得られた鋼のパラメータは次の通りであった：

酸素含量：10 ppm、硫黄含量：0.008 %, 平均結晶粒径：0.008 mm、衝撃エネルギー：20℃：19 mkg/mm²、-40℃：8 mkg/mm²。

上述の実施例は、本発明による方法によって処

理の真空にした。この方法において、鋼中に酸素 70 ppm、硫黄 0.01 % が残留した。同様の合金から介在物を除去した後に、通常の酸素含有量は 100 ~ 200 ppm、硫黄含有量 0.012 ~ 0.015 % となった。鋼の組織は驚くほど微細であった(平均粒径：ハンカリア標準版 2657 により測定して 0.015)。同様の鋼の粒径は一般に 0.028 ~ 0.03 mm である。本発明による方法を用いて処理された鋼の衝撃エネルギーは、20℃においては 16 mkg/mm²、-40℃においては 6 mkg/mm² になった。慣行の方法によって処理された鋼の場合には、同じ値は決してそれぞれ 12 ~ 14, 3 ~ 5 mkg/mm² の値になる。

実施例 2

深絞り加工できる軟鋼から、実施例 1 に従って介在物が除去された。介在物除去合金が、1620℃、標準大気圧の下において鋼浴に添加された。介在物除去合金の組成は次の通りであった： シリコン 50 %, アルミニウム 20 %, カルシウム 20 %, マグネシウム 1.5 %, 残部は鉄。

08

理された鋼の2次介在物含量が著しい限度に低減され、鋼の組織が微細化し、機械的特性も改良されることを明らかに示している。

第3図は、処理のために適用した装置を示す。

装置は室1から成り、その中に、処理さるべき合金を含む容器2が置かれる。室1はカバー3によって密封することができ、噴射装置4は、カバー3に連結される。介在物除去合金は当該噴射装置4の内部に置かれる。噴射装置4は、室1のカバー3の上に収められているパッキン7を経て金属浴に送るランス6が備えられている。

室1は真空装置9に連絡される。

圧力装置5は噴射装置4に連絡される。圧力装置5は一方においては、介在物除去合金の吹込みに、他方においては、圧力の下に介在物の除去を可能ならしめるために必要とする圧力を生じさせるのに役立つ。

第3図による実施例の装置においては、圧力装置5は、不活性ガス、好ましくはアルゴンを収納するとよい。

07

08

装置の装置は管理デスク10から操作される。
装置は次のように運転される：

- 一第1段階、予備酸化された鋼を満たした容器2がクレーンを用いて開放した室1の中に置かれる。
 - 一第2段階、処理室1は、噴射装置4が備えられているカバーによって閉じられる。
 - 一第3段階、圧力装置5の助けによる吹込みが噴射装置4を通して開始される。同時に、噴射装置4のランス6が鋼浴の中に十分に深く沈められ、このようにして室1は、送風ランス6の上にはかれたパッキン箱7によって封じられる。
 - 一第4段階、噴射装置4が始動され、カルシウムおよび／またはマグネシウムを含有した合金が鋼の中に吹込まれる。
- 室1の圧力は、安全弁8によって予めセットされた値まで増加される。この点において噴射装置4は停止される。
- 一第5段階、真空装置9が始動され、室1の圧力は次第に下げられる。そのあとで、カルシウム

および／またはマグネシウムは鋼から蒸発させられる。

- 一第6段階、真空ポンプは停止される。噴射装置4のランス6が鋼浴から引き上げられ、ガス流は止められる。
 - 一第7段階において、カバー3が、室1から外される。
 - 一第8段階においては、処理された鋼が満たされている容器は、クレーンを用いて開放された室1から引き上げられ、鋳造のために移送される。
- 全工程の管理は勿論、夫々の装置の運転も管理デスク10から指図される。上記のすべての段階は、10〜20分の間に進行される。

本発明による方法を適用することによって最も経済的な方法で介在物が鋼から除去され、本発明による簡単な装置が、低経費で本方法の具体化を確実にすることが、実施例から明らかであろう。本方法を用いることによって生産された鋼の介在物含有量は通常のものよりも低く、その組織は極めて微細であり、その機械的特性もまた、介在物

09

10

が慣用の方法によって除去された鋼のそれらよりも優れている。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、カルシウムおよびマグネシウムの脱酸作用を示す図表である。

第2図は脱酸後の真空処理の効果を示す。

第3図は本発明による方法を実施するために適用される装置である。

- 1：処理室， 2：容器， 3：カバー，
4：噴射装置， 5：圧力装置， 6：ランス，
7：パッキンボックス， 8：安全弁，
9：真空装置， 10：管理デスク。

特許出願人

グレンバリ・タタ・インテリセット

特許出願代理人

弁理士 青 木 朋
弁理士 西 館 和 之
弁理士 山 口 昭 之

00

-110-

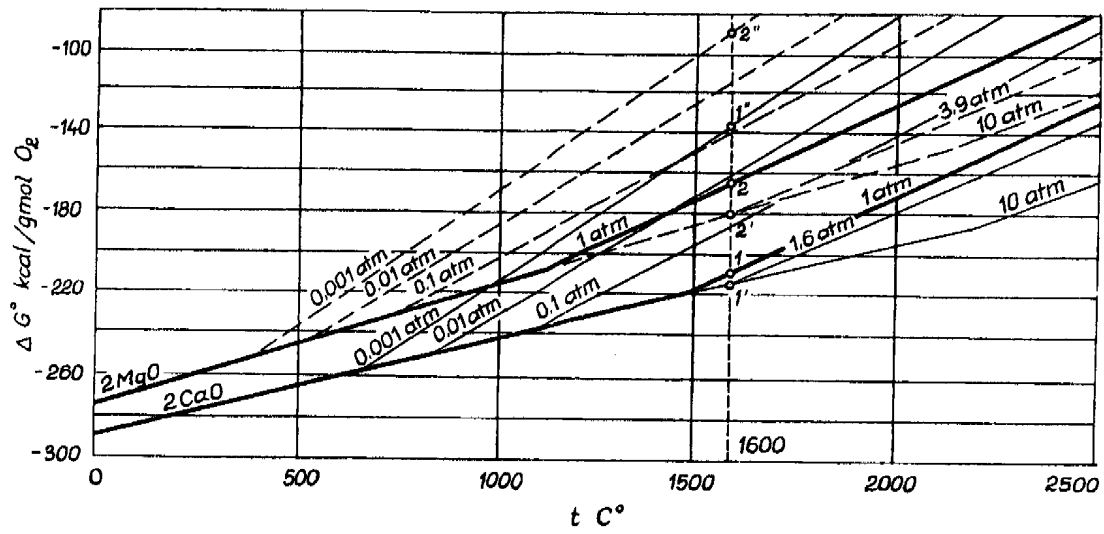


Fig. 1

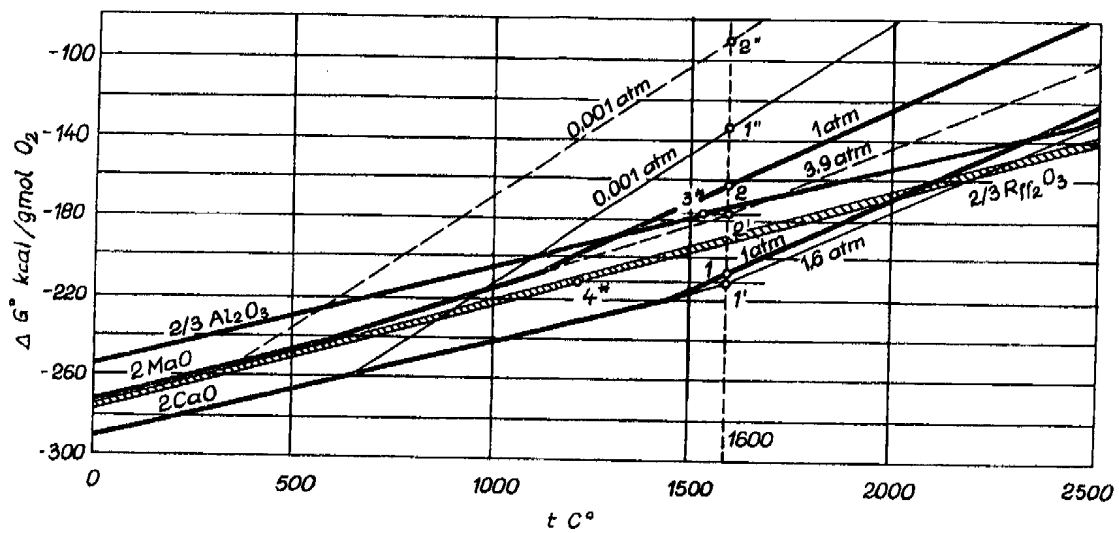
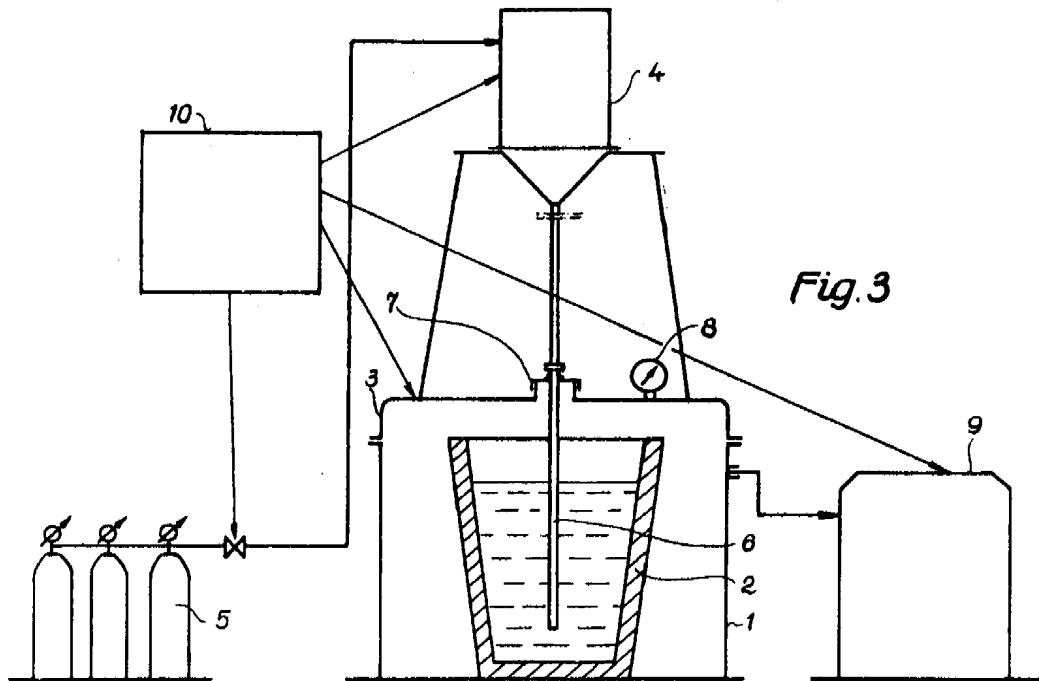


Fig. 2



第 1 頁の続き

手 続 補 正 書 (方式)

⑫発 明 者 アンタル・カールドール
ハンガリー国ブダペスト XIV グヴ
アダーニイ・ウツツア 58

昭和 55 年 2 月 14 日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1. 事件の表示

昭和 54 年 特許願 第 127438 号

2. 発明の名称

鋼の介在物含有量低減及びその組織微細化
のための方法及びその装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ヴァシバリ クタトー インティゼット

4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル
〒105 電話(504)0721

氏 名 弁理士 (6579) 青 木 朗 (外 2 名)

5. 補正命令の日付

昭和 55 年 1 月 29 日 (発送日)

6. 補正の対象

- (1) 願書の「出願人の代表者」の欄
- (2) 明細書
- (3) 委任状

7. 補正の内容

- (1),(3) 別紙の通り
- (2) 明細書の浄書（内容に変更なし）

8. 添附書類の目録

- | | |
|-------------|-------|
| (1) 訂正願書 | 1 通 |
| (2) 明細書 | 1 通 |
| (3) 委任状及び訳文 | 各 1 通 |